

Fahmiati/J.Prog.Kim.Si. 2011, 1 (2): 101-109

Sintesis dan Karakterisasi Adsorben Lempung Terimpregnasi Oleh 3-merkaptto-1,2,4-triazol (trzsh)

Fahmiati¹⁾

1) Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Haluoleo

Abstrack

Impregnation of clay is one of method to increase the adsorption capacity. Synthesis and characterization of clay impregnated 3-mercapto-1,2,4-triazole (TRZSH) has been carried out. Functional groups of clay was characterized by infrared spectrophotometry while BET test was performed to determine its specific surface area and porosity. Results showed that clay impregnated TRZSH comprises silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), C-N, C=N, and SH. Spesific surface area of clay impregnated TRZSH of 184.04 m²/g. Such it has porosity volume and radius of porosity of 123.902 x 10⁻³ cm/g and 134.672 A, respectively.

Keywords : impregnated, clay, 3-mercapto-1,2,4-triazole.

Received : 13 October 2011

Accepted : 15 November 2011

Abstrak

Impregnasi lempung merupakan salah satu metode yang digunakan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi. Telah dilakukan penelitian mengenai sintesis dan karakterisasi adsorben lempung terimpregnasi oleh 3-Merkapto 1,2,4-Triazol (TRZSH). Untuk mengetahui gugus fungsional lempung dilakukan karakterisasi dengan metode inframerah sedangkan untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan porositas dilakukan uji BET. Hasil penelitian menunjukkan bahwa lempung yang terimpregnasi TRZSH mengandung gugus silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), C-N, C=N, dan SH. Luas permukaan spesifik lempung terimpregnasi TRZSH adalah sebesar 184,04 m²/g. Volume total pori dan jari-jari pori lempung terimpregnasi TRZSH berturut-turut sebesar 123,902 x 10⁻³ cm/g dan 134,672 A. Kata kunci : impregnasi, lempung, 3-merkaptto-1,2,4-triazol.

Diterima: 13 Oktober 2011

Disetujui untuk dipublikasikan: 15 November 2011

**Penulis Korespondensi/Telp. +62 401 3191929 Fax. +62 401 3190496*

E-mail: fahmiati05@yahoo.com

1. Pendahuluan

Banyak metode telah dikembangkan untuk prekonsentrasi (pemekatan) logam-logam dari sistem perairan. Metode-metode tersebut antara lain adalah kopresipitasi, adsorpsi, ekstraksi cair-cair, dan filtrasi melalui kertas saring yang diimpregnasikan dengan suatu zat pengkelat.

Senyawa organik dapat diimpregnasikan pada suatu padatan pendukung melalui interaksi fisika, sehingga gugus fungsional yang ada dalam senyawa organik tersebut dapat dipergunakan untuk tujuan tertentu, misalnya sebagai absorben untuk menyerap ion-ion logam dalam medium air. Pada proses impregnasi ini, material lebih mudah dipersiapkan bila dibandingkan dengan proses lain yang melibatkan interaksi kimia.

Padatan anorganik yang digunakan sebagai padatan pendukung secara umum adalah padatan yang memiliki sisi aktif pada permukaannya serta mempunyai luas permukaan yang besar, seperti gugus siloksan (-Si-O-Si), silanol (-Si-OH), dan aluminol (-Al-OH) (Celis dkk, 2000). Lempung merupakan salah satu padatan anorganik yang dapat digunakan untuk keperluan tersebut karena memiliki gugus silanol, siloksan, dan aluminol.

Di Sulawesi Tenggara, lempung merupakan salah satu material yang belum dimanfaatkan secara optimal. Selama ini lempung hanya dimanfaatkan pada keperluan tertentu saja, misalnya pembuatan batu bata, barang-barang kerajinan tangan, gerabah, genting, dan sebagainya. Lempung yang terdapat di Propinsi Sulawesi Tenggara salah satunya tersebar di Desa Amesiu, Kecamatan Pondidaha, Kabupaten Kendari dengan sebaran ± 250 Ha dan ketebalan rata-rata 3 meter serta cadangan sejumlah $7.500.000 \text{ m}^3$ (Anonim, 1995).

Oksida silika dan alumina yang terkandung dalam lempung asal Pondidaha telah diteliti menggunakan spektrofotometer fluoresensi sinar-X dan diperoleh kandungannya berturut-turut sebesar 53,07% dan 23,47% (Fahmiati, 2000). Berdasarkan kandungan oksida silika dan alumina yang cukup tinggi ini, maka dilakukan penelitian pemanfaatan lempung asal daerah Pondidaha sebagai padatan pendukung dari senyawa organik 3-merkpto-1,2,4-triazol (TRZSH). TRZSH diketahui memiliki gugus tiol (-SH) sebagai gugus aktif yang dapat digunakan untuk menyerap ion logam berat dalam sistem perairan.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Lempung yang berasal dari Desa Amesiu, Kecamatan Pondidaha, Kabupaten Kendari, Sulawesi Tenggara, Asam sulfat (H_2SO_4), Kalium permanganat (KMnO_4), Asam klorida (HCl), metanol (CH_3OH), dimetil formamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), 3-merkaptol-1,2,4-triazol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$), kertas saring Whatman 42, akuades dan akuabides.

2.2 Pembuatan adsorben

2.2.1 Persiapan pembuatan adsorben

Lempung yang telah dibersihkan dari kotoran, seperti akar, daun, ranting dan kotoran lain, dikeringkan, dihaluskan, kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 550°C selama 4 jam untuk menghilangkan air dan bahan organik yang ada didalamnya. Selanjutnya lempung diayak dengan ayakan ukuran 65 mesh (*top screen openings*), dilanjutkan dengan ayakan ukuran 150 mesh (*bottom screen openings*) sehingga diperoleh butiran lempung dengan ukuran antara 65 sampai 150 mesh.

2.2.2 Penanganan sampel lempung

Pembuatan adsorben dilakukan dengan merujuk pada metode Filho *et al.*, 1995:

1. Sebanyak 60 gram lempung dicampur dengan 100 mL larutan H_2SO_4 6 M dan 100 mL KMnO_4 0,5 M sambil diaduk pelan selama 4 jam pada temperatur 80°C . Hasilnya dicuci berulang kali sampai air pencucinya mencapai pH netral lalu dipanaskan dalam oven selama 12 jam pada temperatur 80°C . Hasil yang diperoleh disebut lempung A.
2. Sebanyak 60 gram lempung dicampur dengan 100 mL larutan H_2SO_4 6 M dan 100 mL KMnO_4 0,5 M sambil diaduk pelan selama 4 jam pada temperatur 80°C . Campuran ini disimpan selama 12 jam pada suhu kamar. Hasilnya dicuci berulang kali sampai air pencucinya mencapai pH netral lalu dipanaskan dalam oven selama 12 jam pada temperatur 80°C . Hasil yang diperoleh disebut lempung B.

2.2.3 Impregnasi TRZSH pada lempung

Masing-masing 30 gram lempung A dan B, ditambahkan 5 gram 3-merkaptol-1,2,4-triazol (TRZSH) dalam dimetil formamida. Larutan ini kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam pada temperatur kamar. Hasil yang diperoleh disaring, dicuci dengan akuabides sampai air bekas pencucinya netral

kemudian dibilas dengan metanol, lalu dikeringkan dalam desikator.

2.3 Karakterisasi

1. Karakterisasi dilakukan menggunakan spektroskopi inframerah untuk mengetahui gugus fungsional yang terdapat pada lempung tersebut.
2. Untuk menghitung porositas luas permukaan adsorben yang dihasilkan dilakukan analisis BET dengan instrumen *Surface Area Analyzer Nova 2.00*.

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1. Pembuatan adsorben Lempung-TRZSH

Lempung merupakan salah satu senyawa anorganik yang mempunyai kegunaan cukup luas. Salah satu kegunaan lempung selain sebagai bahan baku pembuatan keramik, genteng, dan batu bata adalah sebagai adsorben untuk menyerap ion-ion logam yang berbahaya dalam lingkungan. Penggunaan lempung sebagai fasa diam kurang meluas akibat keterbatasan gugus silanol yang dimilikinya, sehingga mendorong beberapa peneliti untuk memodifikasi permukaan lempung dengan bahan perantara berupa senyawa organik dengan maksud untuk memaksimalkan gugus aktif pada permukaannya. Lempung

dapat berikatan dengan senyawa organik yang memiliki afinitas yang baik terhadap atom Si atau atom O (Ishizaki,1998).

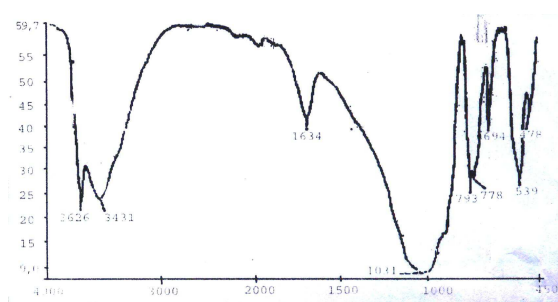
Dalam penelitian ini dilakukan modifikasi permukaan lempung melalui impragnasi lempung dengan ligan organik 3-merkaptol-1,2,4-triazol (TRZSH). Tujuan impregnasi adalah untuk memaksimalkan gugus aktif yang terdapat pada lempung sehingga diperoleh lempung terimpregnasi yang memiliki luas permukaan yang besar serta situs aktif yang lebih banyak sehingga dapat lebih efektif digunakan untuk mengadsorpsi ion logam dalam medium air.

3.2. Karakterisasi dengan Metode Inframerah

Spektroskopi inframerah merupakan metoda yang umum untuk identifikasi kualitatif gugus fungsional yang terdapat dalam suatu senyawa.

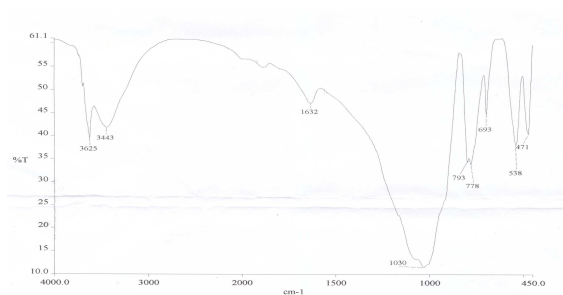
Spektra inframerah lempung yang disajikan pada gambar 1 diinterpretasikan sebagai berikut: Pita serapan pada bilangan gelombang 1031 cm^{-1} menunjukkan vibrasi rentang Si-O-Si dan Si-O. Pita serapan pada bilangan gelombang 539 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus siloksan. Selain itu, pita serapan disekitar bilangan gelombang 694 cm^{-1} merupakan vibrasi rentang simetri dari O-Si-O. Pita serapan pada bilangan

gelombang 3431 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi rentang dari gugus OH yang terikat. Adanya gugus silanol (Si-OH) dalam lempung didukung oleh pita serapan disekitar bilangan gelombang $3626\text{--}3431\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan hasil vibrasi rentang Si-O pada Si-OH. (Silverstein, dkk., 1991, Sastrohamidjojo, 1992).

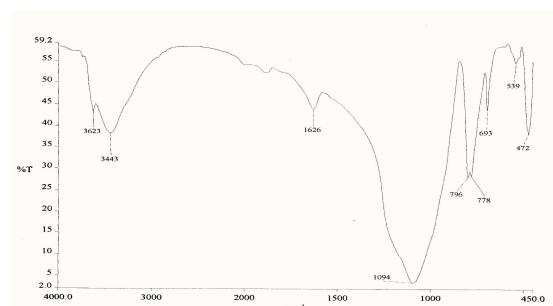


Gambar 1 Spektra inframerah Lempung

Sebelum diimpregnasikan dengan ligan organik 3-merkpto-1,2,4-triazol, lempung terlebih dahulu dicuci dengan asam, baik asam sulfat maupun asam klorida. Tujuan pencucian lempung dengan asam adalah untuk menghilangkan bahan-bahan organik dan anorganik yang bersifat sebagai pengotor yang kemungkinan dapat menutupi situs-situs aktif permukaan lempung sehingga dapat mengurangi keberhasilan impregnasi dengan ligan organik.



Gambar 2 Spektra inframerah lempung A



Gambar 3 Spektra inframerah lempung B

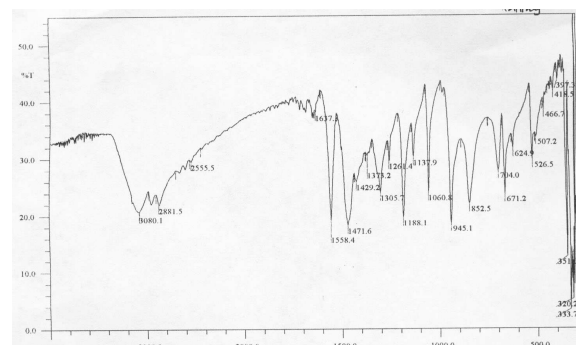
Spektra inframerah lempung yang telah diasamkan dengan asam sulfat dan asam klorida (A, B, dan C) pada dasarnya mempunyai kemiripan dengan spektra inframerah lempung tanpa perlakuan. Perbedaannya hanya terlihat pada pergeseran serapan disekitar 1031 cm^{-1} bergeser ke 1094 cm^{-1} untuk lempung A dan 1030 cm^{-1} untuk lempung B. Kedua spektra inframerah pada bilangan gelombang tersebut juga tampak lebih tajam dibandingkan spectra lempung tanpa perlakuan. Penurunan intensitas juga terjadi pada bilangan gelombang 3433 cm^{-1} dan 3625 cm^{-1} yang merupakan vibrasi rentang gugus OH. Hal ini kemungkinan disebabkan

oleh rusaknya struktur OH yang berasal dari Al-OH oktahedral akibat perlakuan lempung dengan asam. Perlakuan lempung dengan asam dapat meningkatkan jumlah gugus silanol (-Si-OH) dan memunculkan gugus siloksan (Si-O-Si) yang semula kemungkinan tertutupi komponen organik atau oksida logam lain atau menggantikan posisi Al oleh Si akibat dealuminasi oleh asam (Silverstein, dkk., 1991; Sastrohamidjojo, 1992; Tan, 1995).

Gugus fungsional pada 3-merkpto-1,2,4-triazol (TRZSH)

Pita serapan medium pada bilangan gelombang 2881,5 dan 3080,1 cm^{-1} menunjukkan simetri NH ulur, dimana serapan pada bilangan gelombang 3080,1 cm^{-1} ini juga menunjukkan serapan karakteristik untuk amina sekunder. Serapan medium pada bilangan gelombang 1188,1 dan 1060,8 cm^{-1} menunjukkan amin C-N, sedangkan untuk C=N ditunjukkan oleh serapan lemah pada bilangan gelombang 1690 sampai 1637 cm^{-1} . Serapan karakteristik untuk gugus merkaptan (S-H) terlihat lemah pada bilangan gelombang 2555,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi rentang SH. Oleh karena ikatan hidrogen yang dihasilkan oleh gugus SH sangat lemah, maka serapannya seperti gugus hidroksil,

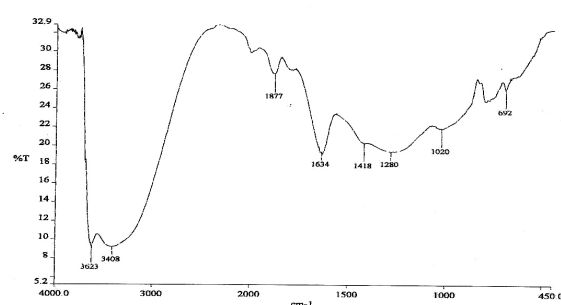
akibat lain adalah serapan SH biasanya tidak dapat terdeteksi dalam sel yang tipis.



Gambar 4. Spektra inframerah 3-merkpto-1,2,4triazol (TRZSH)

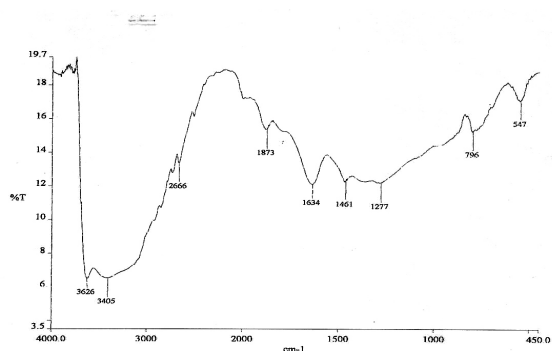
Gugus fungsional pada Lempung-TRZSH

Untuk mengetahui keberhasilan modifikasi permukaan lempung dengan ligan, salah satunya dapat dilihat berdasarkan spektra inframerah yang diperoleh. Spektra inframerah lempung A, B, dan C yang diimpregnasi dengan ligan 3-merkpto-1,2,4-triazol diberi notasi A-TRZSH dan B-TRZSH disajikan pada gambar 5.



Gambar 5. Spektra inframerah Lempung A-TRZSH

Berdasarkan Gambar 5 terlihat bahwa lempung yang diimpregnasi dengan TRZSH memperlihatkan perubahan spektrum yang diinterpretasikan sebagai berikut : serapan kuat dan melebar pada bilangan gelombang 3623-3408 cm^{-1} memperlihatkan adanya peningkatan jumlah gugus silanol yang merupakan hasil vibrasi rentang Si-O pada Si-OH. Hal ini sangat jauh berbeda jika dibandingkan dengan lempung A, B, dan C yang memiliki intensitas lebih kecil. Indikasi terikatnya ligan TRZSH pada lempung ditunjukkan oleh adanya spektra medium yang muncul pada bilangan gelombang 1020-1418 cm^{-1} yang merupakan gugus amina C-N, sedangkan serapan pada bilangan gelombang 1877 cm^{-1} dan 1634 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=N.



Gambar 6. Spektra inframerah Lempung B-TRZSH

Spektra inframerah B-TRZSH dan C-TRZSH yang diperlihatkan pada Gambar

6 dan Gambar 7 pada dasarnya hampir mirip dengan A-TRZSH. Perbedaan yang terjadi hanya pada pergeseran bilangan gelombang pada kedua spektrum tersebut. Perbedaan paling mencolok terlihat pada B-TRZSH dimana terlihat spektra karakteristik untuk gugus merkaptto (-SH) walaupun sangat lemah pada bilangan gelombang 2666 cm^{-1} yang merupakan vibrasi rentang gugus SH.

Berdasarkan ketiga spektrum inframerah tersebut dapat disimpulkan bahwa terjadi peningkatan jumlah gugus silanol (Si-OH) pada lempung yang diimpregnasi dengan ligan organik TRZSH, tetapi terjadi pula penurunan yang cukup besar pada jumlah gugus siloksan (Si-O-Si). Secara keseluruhan terlihat bahwa terjadi ikatan antara TRZSH dengan lempung. Dengan mempertimbangkan hasil identifikasi spektra inframerah di atas, dapat diinterpretasikan bahwa adsorben A-TRZSH, B-TRZSH, dan C-TRZSH terutama mengandung gugus Si-OH, Si-O-Si, C-N, C=N, dan SH.

3.3. Analisis Brunauer, Emmet, dan Teller (BET)

Sifat-sifat fisika kimia lempung seperti luas permukaan, porositas, morfologi, kristal, serta struktur dan komposisi merupakan dasar dari aplikasi

teknologinya (Bailey, 1984). Sifat-sifat ini dapat memiliki perbedaan tergantung pada perlakuan asam, mekanik, maupun pemanasan (Hassan dan El-Shall, 2004). Perlakuan asam dan pemanasan mineral lempung dapat mengakibatkan berubahnya sifat dan jumlah permukaan asam Lewis dan Bronsted. Situs asam ini ditandai dengan meningkatnya luas permukaan dan volume mesopori, yang secara langsung mempengaruhi aktivitas kimia dan fisika lempung. Perlakuan asam dan impregnasi dengan suatu bahan kimia lain atau aktivasi dapat meningkatkan luas permukaan dan aktivitas lempung, yang sangat diperlukan untuk berbagai aplikasi.

Hasil analisis BET berupa luas permukaan spesifik dan porositas disajikan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa terjadi peningkatan luas permukaan spesifik pada lempung setelah diperlakukan dengan asam dan setelah diimpregnasi dengan ligan TRZSH. Hal yang sama terlihat pula pada volume total pori dan jari-jari pori yang meningkat secara signifikan. Secara umum, lempung memiliki kapasitas yang besar untuk menyerap senyawa organik, karena lembar silika yang terdapat pada lempung menyebabkan senyawa organik dapat mengisi ruang antarlapis (*interlayer space*) dan membentuk kompleks

interkalasi. Luas permukaan dan volume pori yang semakin besar sangat berperan dalam meningkatkan kapasitas adsorpsi lempung.

Tabel 1. Hasil analisis BET

Sampel	S_{BET} (m^2/g)	Volume Total Pori (cm^3/g)	Jari-jari Pori (Å)
Lempung	14,24	$11,916 \times 10^{-3}$	16,736
Lempung-B	95,21	$86,327 \times 10^{-3}$	98,185
B-TRZSH	184,04	$123,902 \times 10^{-3}$	134,672

Berdasarkan hasil analisis inframerah dan BET dapat disimpulkan bahwa lempung yang diimpregnasi dengan ligan organik 3-merkaptotriazol (TRZSH) dapat digunakan sebagai adsorben untuk menyerap logam-logam berat yang bersifat keras dan lunak karena memiliki luas permukaan spesifik yang besar serta gugus silanol dan thiol.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut: Lempung yang telah diimpregnasi dengan ligan 3-merkaptotriazol mengandung gugus silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), C-N, C=N, dan SH. Luas permukaan spesifik lempung terimpregnasi TRZSH adalah sebesar 184,04 m^2/g .

Volume total pori dan jari-jari pori lempung terimpragnasi TRZSH berturut-turut sebesar $123,902 \times 10^{-3}$ cm/g dan 134,672 Å.

5. Pustaka

1. Anonim, 1995, *Laporan Penyelidikan Geologi Terpadu Daerah Kabupaten Dati II Kendari Propinsi Sulawesi Tenggara*. Bidang Wilayah Pertambangan dan Energi Propinsi Sulawesi Tenggara, Kendari.
2. Bailey, S.W., 1984, Micas. Reviews in Mineralogy, *Miner. Soc. Am*, 13, 583.
3. Celis, R., Hermosin, C.M., and Cornejo, J., 2000, Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4593-4599.
4. Fahmiati, 2000, Analisis Oksida Logam (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO) dan Uji Pembakaran pada Lempung asal Daerah Pondidaha-Kendari untuk Pembuatan Keramik, *Paradigma-Majalah Sains dan Matematika*, Volume 4 No. 2, 210-216.
5. Filho, N.L.D., Gushiken, Y., and Piloto, W.L., 1995, 2-mercaptobenzothiazole Clay as Matric for Sorption and Preconcentration of Some Heavy Metals from Aqueous Solution, *Anal. Chim. Acta*, 306, 167-172.
6. Foth, D.A., 1994, *Dasar-dasar Ilmu Tanah*, Edisi keenam, Penerbit Erlangga, Jakarta.
7. Hassan, M., and El-Shall, H., 2004, Glauconitic clay of El Gidida, Egypt; Evaluation and Surface Modification, *Applied Clay Science*, 27, 219-222
8. Lessi., P., Filho, N.L.D., Moreira, J.C., dan Campos, J.T.S., 1996, Sorption and Preconcentration of Metal ions on Silica Gel Modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, *Anal. Chim. Acta*, 327, 183-190.
9. Sastrohamidjojo, H., 1992, *Spektroskopi Inframerah*, Edisi Pertama, Liberty, Yogyakarta.
10. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morril, C.T., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th edition, John Wiley and Sons Inc, New York.
11. Tan, K.H., penerjemah : Didiek Hadjar Goenadi, 1998, *Dasar-dasar Kimia Tanah*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
12. Terada, K., Matsumoto, K., dan Kimura, K., 1983, Sorption of Copper(II) by some Complexing Agents Loaded on Various Supports, *Anal. Chim. Acta*, 153, 237-247.